

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001588

International filing date: 03 February 2005 (03.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-195438
Filing date: 01 July 2004 (01.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

07.2.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 7月 1日
Date of Application:

出願番号 特願2004-195438
Application Number:

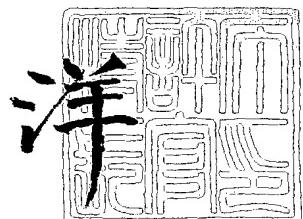
[ST. 10/C] : [JP2004-195438]

出願人 横浜ゴム株式会社
Applicant(s):

2005年 3月 18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3024311

【書類名】 特許願
【整理番号】 P20031013
【提出日】 平成16年 7月 1日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】
 C08L 9/00
 C08L 9/06
 C08L 15/02
 C03C 27/12
 E06B 3/54
 E06B 3/66

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 川崎 智広

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 山内 茂

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 植地 秀典

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100080159
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 望稔
【電話番号】 3864-4498

【選任した代理人】
【識別番号】 100090217
【弁理士】
【氏名又は名称】 三和 晴子
【電話番号】 3864-4498

【先の出願に基づく優先権主張】
【出願番号】 特願2004- 30868
【出願日】 平成16年 2月 6日

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 006910
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9710081

【書類名】特許請求の範囲**【請求項1】**

透湿率が $1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以下である熱可塑性樹脂（A）と、
ハロゲン化イソオレフィン／パラアルキルスチレン共重合体およびエチレンプロピレン
ゴムからなる群から選択される少なくとも1種の未加硫ゴム（B）と、

吸湿剤（C）とを含有し、
前記熱可塑性樹脂（A）と前記未加硫ゴム（B）との質量比が 85/15~15/85
であり、

かつ、
前記吸湿剤（C）の含量が前記熱可塑性樹脂（A）と前記未加硫ゴム（B）との合計 1
00 質量部に対して 10~70 質量部である熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】

前記熱可塑性樹脂（A）が、低密度ポリエチレン（LDPE）および直鎖状低密度ポリ
エチレン（LLDPE）からなる群から選択される少なくとも1種である請求項1に記載
の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】

更に、無機充填材を含有する請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物をスペーサとして用いる複層ガラ
ス。

【請求項5】

請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物をスペーサ兼シーリング材として
用いる複層ガラス。

【請求項6】

請求項1~3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物をスペーサ兼シーリング材として
用い、前記熱可塑性樹脂組成物とガラスとの間に更に接着剤層を有する複層ガラス。

【請求項7】

更に、二次シールを有する請求項4または6に記載の複層ガラス。

【請求項8】

請求項4に記載の複層ガラスであって、
対向する2枚のガラス板と、前記2枚のガラス板の間に設けられる前記スペーサとを有
し、
前記2枚のガラス板と前記スペーサとにより空気層が形成されてなる複層ガラス。

【請求項9】

前記スペーサ外周面と前記2枚のガラス板周縁部の内面とにより形成される空隙が二次
シール材でシールされている請求項8に記載の複層ガラス。

【請求項10】

請求項5に記載の複層ガラスであって、
対向する2枚のガラス板と、前記2枚のガラス板の間に設けられる前記スペーサ兼シー
リング材とを有し、
前記2枚のガラス板と前記スペーサ兼シーリング材とにより空気層が形成されてなり、
前記スペーサ兼シーリング材が、スペーサとして前記2枚のガラス板を所定の間隔に保
持すると同時に、シーリング材として前記空気層を外気からシールして保持する複層ガラ
ス。

【請求項11】

請求項6に記載の複層ガラスであって、
対向する2枚のガラス板と、前記2枚のガラス板の間に設けられる前記スペーサ兼シー
リング材と、前記ガラス板と前記スペーサ兼シーリング材との間に設けられる接着剤層と
を有し、

前記2枚のガラス板、前記スペーサ兼シーリング材および前記接着剤層により空気層が形成されてなり、

前記スペーサ兼シーリング材が、スペーサとして前記2枚のガラス板を所定の間隔に保持すると同時に、シーリング材として前記空気層を外気からシールして保持する複層ガラス。

【請求項12】

前記スペーサ兼シーリング材の外周面と前記接着剤層と前記2枚のガラス板周縁部の内面とにより形成される空隙が二次シール材でシールされている請求項11に記載の複層ガラス。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱可塑性樹脂組成物およびそれを用いる複層ガラス

【技術分野】

【0001】

本発明は、複層ガラスおよび熱可塑性樹脂組成物に関し、特に、耐熱性、成形性および露点特性に優れ生産性が高い複層ガラスおよび該複層ガラスに用いられる熱可塑性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、室内や車内等の温度を維持するなどのうえで、断熱性に優れる複層ガラスが、建築分野や、自動車等の車両製造分野等で注目されている。

このような（従来の）複層ガラスの構成の一例を示す概略断面図を図5に示す。

図5に示される従来の複層ガラス50は、一般的には、最低2枚のガラス板1をアルミニウム製等の金属スペーサ7を介して対向させ、ガラス板1の間に中空層（空気層）2を形成させ、スペーサ7とガラス板1との間に一次シール（接着剤層）4を介在させて空気層2を外気からしゃ断し、更に、スペーサ7と、一次シール4と、対向するガラス板1とで囲まれる端部の空隙に、ポリサルファイド系またはシリコーン系に代表される二液混合型で常温硬化型や、ブチルゴム系ホットメルトの二次シール（シーリング材）5を設けてなる構造である。

【0003】

この複層ガラスの製造方法としては、まず、中空構造の金属スペーサ（特にアルミニウム製スペーサ）7の中空部分に乾燥剤（吸湿剤）6を充填してスペーサとし、ガラス板1間にこのスペーサ7を配設してガラス板1間の幅を所定間隔にセットし、その後、シーリング材5を打設するという方法が採られている。このように作業工程は煩雑であり、更に、常温硬化型のシーリング材5を用いる複層ガラスでは、シーリング材が硬化するまで長時間かかり、製造後すぐに出荷することができないという問題がある。特に冬季には、シーリング材の養生のために加温室に入れる必要がある。このため、複層ガラスの製造工程を簡略化し、養生時間を短縮して、生産性を高める技術が求められている。

【0004】

上記要求に応えることを目的として、例えば、上記アルミニウム製スペーサの代わりに必要に応じて乾燥剤を練りこんだ樹脂組成物をスペーサとして用いる複層ガラスが提案されている（例えば、特許文献1～3参照。）。上記樹脂組成物の一例として、ブチル系ゴムと結晶性ポリオレフィンと無機フィラーとを含み、ブチル系ゴムと結晶性ポリオレフィンとの合計量に対するブチル系ゴムの割合が50～98重量%、結晶性ポリオレフィンとの合計100重量割合が2～50重量%であり、ブチル系ゴムと結晶性ポリオレフィンとの合計100重量部に対する無機フィラーの割合が200重量部以下である熱可塑性樹脂組成物が挙げられる（特許文献2の請求項6参照。）。

【0005】

また、例えば、水蒸気透過率が $100\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ 以下（ $30\text{ }\mu\text{m}$ 厚）の熱可塑性樹脂と、架橋した場合には水蒸気透過率が $300\text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{ h})$ （ $30\text{ }\mu\text{m}$ 厚）以下となるゴムを原料とし、熱可塑性樹脂連続相中に少なくとも一部が動的に架橋されたゴム組成物からなる分散相を有する熱可塑性エラストマー組成物も提案されている（特許文献4参照。）。

【0006】

このような熱可塑性樹脂組成物および熱可塑性エラストマー組成物はスペーサとともにシーリング材としての役割を果たすことができる。そのため、これらの熱可塑性樹脂組成物または熱可塑性エラストマー組成物を対向配置された複層ガラス材料の端部に打設することにより、スペーサを有し対向するガラス板端部がシールされた複層ガラスを製造することができる。したがって、金属スペーサを用いる複層ガラスの製造工程に比べて容易であり、生産性をある程度改善することができる。

【0007】

- 【特許文献1】特開平10-110072号公報
- 【特許文献2】特開平10-114551号公報
- 【特許文献3】特開平10-114552号公報
- 【特許文献4】特開2000-119537号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記特許文献1～3に記載されている熱可塑性樹脂組成物により、製造工程の簡素化および生産性をある程度改善することができるが、ブチル系ゴムを用いると耐熱性が劣り、熱可塑性樹脂を連続相とし動的架橋ゴムを分散相とすると強いせん断力を得ることができないという問題がある。

また、これらの熱可塑性樹脂組成物は、熱収縮率が高く、ガラス板に打設された後に冷されると収縮し、複層ガラスの空気層が所望の間隔よりも狭くなり、成形性（寸法安定性）に劣る場合がある。

【0009】

一方、特許文献4に記載された熱可塑性エラストマー組成物により、製造工程の簡素化および生産性をある程度改善することができるが、この組成物は動的架橋される組成物であるため、複層ガラスの製造工程、特に、組成物をガラス板に塗布する際の溶融状態において、組成物が一部架橋反応して粘度が上昇し、製造効率が低下する場合がある。

【0010】

ところで、建築分野、車両分野等において、住宅、車室等の高気密化、高断熱化等が強く要求されるようになっており、複層ガラスの更なる露点特性の改善、特に耐久性の向上が望まれている。

【0011】

本発明は、上記問題点を解決するものであり、具体的には、耐熱性に優れ、熱収縮が小さく、耐水蒸気透過性にも優れ、複層ガラスの生産性を改善することができる組成物を提供することを目的とする。

また、本発明者は、上記組成物を用いた、容易に製造することができて生産性が高く、耐熱性、成形性および露点特性に優れる複層ガラスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の物性を有する熱可塑性樹脂と特定の未加硫ゴムと吸湿剤とを特定の質量比で含有させた熱可塑性樹脂組成物が、耐熱性、熱収縮率および優れた耐水蒸気透過性の目安である透湿率が小さいことを知見した。

また、未加硫ゴムを含有する上記組成物を用いると、組成物の粘度変化を抑えられ複層ガラスの生産性が高くなることも知見した。

また、無機充填材を特定の割合で含有すると、成形性により優れ、吐出性（流動性）が維持された熱可塑性樹脂組成物となることを知見した。

更に、該熱可塑性樹脂組成物をスペーサ等として用いた複層ガラスは、容易に製造することができ生産性が高く、耐熱性、成形性および露点特性にも優れることを知見した。

本発明者は、これらの知見に基づき、本発明を完成させた。

【0013】

即ち、本発明は、以下の(1)～(14)を提供する。

【0014】

(1) 透湿率が $1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以下である熱可塑性樹脂(A)と、

ハロゲン化イソオレフィン／パラアルキルスチレン共重合体およびエチレンプロピレンゴムからなる群から選択される少なくとも1種の未加硫ゴム(B)と、

吸湿剤（C）とを含有し、
前記熱可塑性樹脂（A）と前記未加硫ゴム（B）との質量比が85／15～15／85
であり、

かつ、

前記吸湿剤（C）の含量が前記熱可塑性樹脂（A）と前記未加硫ゴム（B）との合計100質量部に対して10～70質量部である熱可塑性樹脂組成物。

【0015】

(2) 透湿率が $1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以下である
熱可塑性樹脂（A）と、

ハロゲン化イソオレフィン／パラアルキルスチレン共重合体およびエチレンプロピレン
ゴムからなる群から選択される少なくとも1種の未加硫ゴム（B）と、

吸湿剤（C）とを、以下の混合比で混合して得られる熱可塑性樹脂組成物。

前記熱可塑性樹脂（A）と前記未加硫ゴム（B）との質量比：85／15～15／85
、かつ、

前記吸湿剤（C）の含量：前記熱可塑性樹脂（A）と前記未加硫ゴム（B）との合計100質量部に対して10～70質量部

【0016】

上記(1)および(2)において、前記ハロゲン化イソオレフィン／パラアルキルスチレン共重合体は、パラメチルスチレンとポリイソブチレンの共重合体のハロゲン化物(X-I PMS)であるのが好ましく、Br-I PMSであるのがより好ましい。

また、上記(1)および(2)において、各種添加剤を更に配合させるのが好ましい。

【0017】

(3) 前記熱可塑性樹脂（A）が、低密度ポリエチレン（LDPE）および直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）からなる群から選択される少なくとも1種である上記(1)
または(2)に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【0018】

(4) 更に、無機充填材を含有する上記(1)～(3)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【0019】

(5) $5.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以下の透湿率を持つ
上記(1)～(4)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。

【0020】

(6) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物をスペーサとして用
いる複層ガラス。

【0021】

(7) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物をスペーサ兼シーリ
ング材として用いる複層ガラス。

【0022】

(8) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物をスペーサ兼シーリ
ング材として用い、前記熱可塑性樹脂組成物とガラスとの間に更に接着剤層を有する複層
ガラス。

【0023】

(9) 更に、二次シールを有する上記(6)または(8)に記載の複層ガラス。

【0024】

(10) 上記(6)に記載の複層ガラスであって、
対向する2枚のガラス板と、前記2枚のガラス板の間に設けられる前記スペーサとを有
し、

前記2枚のガラス板と前記スペーサとにより空気層が形成されてなる複層ガラス。

【0025】

(11) 前記スペーサ外周面と前記2枚のガラス板周縁部の内面とにより形成される空

隙が二次シール材でシールされている上記（10）に記載の複層ガラス。

【0026】

(12) 上記（7）に記載の複層ガラスであつて、
対向する2枚のガラス板と、前記2枚のガラス板の間に設けられる前記スペーサ兼シーリング材とを有し、

前記2枚のガラス板と前記スペーサ兼シーリング材とにより空気層が形成されてなり、

前記スペーサ兼シーリング材が、スペーサとして前記2枚のガラス板を所定の間隔に保持すると同時に、シーリング材として前記空気層を外気からシールして保持する複層ガラス。

【0027】

(13) 上記（8）に記載の複層ガラスであつて、
対向する2枚のガラス板と、前記2枚のガラス板の間に設けられる前記スペーサ兼シーリング材と、前記ガラス板と前記スペーサ兼シーリング材との間に設けられる接着剤層とを有し、

前記2枚のガラス板、前記スペーサ兼シーリング材および前記接着剤層により空気層が形成されてなり、

前記スペーサ兼シーリング材が、スペーサとして前記2枚のガラス板を所定の間隔に保持すると同時に、シーリング材として前記空気層を外気からシールして保持する複層ガラス。

【0028】

(14) 前記スペーサ兼シーリング材の外周面と前記接着剤層と前記2枚のガラス板周縁部の内面とにより形成される空隙が二次シール材でシールされている上記（13）に記載の複層ガラス。

【発明の効果】

【0029】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、耐熱性に優れ、熱収縮が小さく、耐水蒸気透過性にも優れ、複層ガラスの生産性を改善することができる。

また、本発明の複層ガラスは、容易に製造することができて生産性が高く、耐熱性、成形性および露点特性に優れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0030】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱可塑性樹脂組成物（以下「本発明の組成物」ともいう。）は、透湿率が $1 \cdot 0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以下である熱可塑性樹脂（A）と、 $0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以下であるハロゲン化イソオレフィン／パラアルキルスチレン共重合体およびエチレンプロピレン、ゴムからなる群から選択される少なくとも1種の未加硫ゴム（B）と、吸湿剤（C）とを含有し、前記熱可塑性樹脂組成物（A）と前記未加硫ゴム（B）との質量比（熱可塑性樹脂（A）／未加硫ゴム（B））が $85/15 \sim 15/85$ であり、かつ、前記吸湿剤（C）の含量が前記熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）との合計100質量部に対して10～70質量部である熱可塑性樹脂組成物である。

【0031】

本発明の組成物を複層ガラスのスペーサ等に用いると、生産性が高く、耐熱性、成形性および露点特性に優れる複層ガラスが得られる。

【0032】

本発明の組成物には、透湿率が $1 \cdot 0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以下である熱可塑性樹脂（A）を用いる。

a) 以下である熱可塑性樹脂（A）を用いる。
熱可塑性樹脂（A）は、特に限定されず、例えば、ポリオレフィン系樹脂（例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）、アイソタクチックポリエチレン、シンジオタクチックポリプロピレン、エチレンプロピレン共重合体樹脂）

；ポリアミド系樹脂（例えば、ナイロン6（N6）、ナイロン6, 6（N6, 6）、ナイロン4, 6（N4, 6）、ナイロン11（N11）、ナイロン12（N12）、ナイロン6, 10（N6, 10）、ナイロン6, 12（N6, 12）、ナイロン6/6, 6共重合体（N6/6, 6）、ナイロン6/6, 6/6, 10共重合体（N6/6, 6/6, 10）、ナイロンMXD6（MXD6）、ナイロン6T、ナイロン6/6T共重合体、ナイロン6, 6/PP共重合体、ナイロン6, 6/PPS共重合体）；ポリエステル系樹脂（例えば、ポリブチレンテレフタレート（PBT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）等の芳香族ポリエステル）；ポリエーテル系樹脂（例えば、ポリフェニレンオキシド（PPO）、変成ポリフェニレンオキシド（変成PPO）、ポリサルファン（PSF）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK））；ポリメタクリレート系樹脂（例えば、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）、ポリメタクリル酸エチル）；ポリビニル系樹脂（例えば、ビニルアルコール/エチレン共重合体（EVOH）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、塩化ビニリデン/メチルアクリレート共重合体）；フッ素系樹脂（例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリクロルフルオロエチレン（PCTFE））、ポリアクリロニトリル樹脂（PAN）が挙げられる。

【0033】

中でも、得られる本発明の組成物の成形性が良好で、かつ、本発明の組成物を後述する複層ガラスのスペーサ等として用いた場合に外気温等に対する耐熱変形性が良好であり、吸水による水蒸気透過性の低下を抑えられるなどの点で、熱変形温度が50℃以上である、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエーテル系樹脂、フッ素系樹脂が好ましい。

また、組成物としたときの熱収縮率が小さく成形性が良好で、透湿率が小さく複層ガラスとしたときの初期露点特性に優れる点で、熱可塑性樹脂は低密度ポリエチレン（LDPE）、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）がより好ましい。

ここで、LDPEおよびLLDPEが初期露点特性に優れる理由は、詳細には不明であるが、LDPEおよびLLDPEの透湿率が好適範囲にあり、スペーサ（熱可塑性樹脂組成物）中に空気層の水分が浸透しやすくなり、空気層の水分の吸湿が速やかに行われるためであると考えられる。

【0034】

熱可塑性樹脂（A）は、1種単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。

【0035】

本発明においては、上記熱可塑性樹脂（A）の透湿率は $1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以下である。この範囲であると、本発明の組成物を複層ガラスに用いたときの露点特性が優れたものになる。

特に、JIS R 3209-1998に記載の加速耐久試験I類～III類の露点特性を満足し、かつ、初期および高温多湿条件での露点特性にも優れる点で、上記熱可塑性樹脂（A）の透湿率は、 $5.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以下であるのが好ましい。

同様の点で、上記熱可塑性樹脂（A）の透湿率は、 $1.0 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以上 ($1.0 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})$ 以下) であるのが、露点特性により優れる点で、好ましい。

【0036】

本発明に用いられる未加硫ゴム（B）は、ハロゲン化イソオレフィン/パラアルキルスチレン共重合体およびエチレンプロピレンゴムからなる群から選択される少なくとも1種の未加硫ゴムである。

未加硫ゴム（B）を用いると、複層ガラスの製造において、本発明の組成物をガラス板に塗布するときの溶融加熱時の滞留安定性に特に優れ、組成物の粘度上昇がなく複層ガラスの生産性を改善することができる。

未加硫ゴムとして、ハロゲン化イソオレフィン/パラアルキルスチレン共重合体またはエチレンプロピレンゴムを用いると、耐熱性が極めて優れたものになる。

【0037】

ハロゲン化イソオレフィン／パラアルキルスチレン共重合体は、特に限定されず、ハロゲン化イソオレフィンとパラアルキルスチレンの混合比、重合率、平均分子量、重合形態（ブロック共重合体、ランダム共重合体等）、粘度、ハロゲン原子等について、熱可塑性樹脂組成物に要求される物性等に応じて任意に選択することができる。

ハロゲン化イソオレフィン／パラアルキルスチレン共重合体としては、上記効果により優れる点で、パラメチルスチレンとポリイソブチレンの共重合体のハロゲン化物（X-I PMS）であるのが好ましく、Br-I PMSであるのがより好ましい。

ハロゲン化イソオレフィン／パラアルキルスチレン共重合体は、常法に従って合成してもよく、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、エクソン（株）製のBr-I PMS「Exxipro 3433」等が挙げられる。

【0038】

エチレンプロピレンゴムも、特に限定されず、熱可塑性樹脂組成物に要求される物性等に応じて任意に選択できる。エチレンプロピレンゴムとしては、例えば、EPDM、EPM等が挙げられる。

エチレンプロピレンゴムは、常法に従って合成してもよく、市販品を用いてもよい。市販品としては、例えば、三井化学（株）製のEPDM「EPT 3045」、Espron e 514等が挙げられる。

【0039】

未加硫ゴム（B）は、上記ハロゲン化イソオレフィン／パラアルキルスチレン共重合体および上記エチレンプロピレンゴムからなる群から選択される少なくとも1種を用いる。この場合、同種の未加硫ゴムを2種以上用いてもよい。

【0040】

また、未加硫ゴム（B）は、以下の添加剤等を含有する未加硫ゴム組成物として用いてもよい。

添加剤としては、未加硫ゴム（B）の熱可塑性樹脂（A）への分散性、耐熱性等の改善等のため、一般に配合される補強材、充填剤、軟化剤、架橋剤、老化防止剤、加工助剤等が挙げられ、これらを必要に応じて適宜配合することができる。

【0041】

本発明の組成物において、熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）との組み合わせは、特に限定されず、上記の各熱可塑性樹脂から選ばれる1種以上の熱可塑性樹脂（A）と、上記の各ゴムから選ばれる1種以上の未加硫ゴム（B）のそれぞれとを組み合わせて用いることができる。

好ましくは、本発明の効果により優れる点で、熱可塑性樹脂（A）として低密度ポリエチレン（LDPE）および直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）のいずれか1種と、未加硫ゴム（B）としてハロゲン化イソオレフィン／パラアルキルスチレン共重合体およびエチレンプロピレンゴム（EPDM、EPM）のいずれか1種との組み合わせが挙げられる。

【0042】

本発明の組成物においては、上記熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）との配合比は、熱可塑性樹脂（A）／未加硫ゴム（B）が、質量比で、85／15～15／85である。

上記質量比であると、組成物としたときの硬度が好適範囲になり、複層ガラスの製造時における組成物のつぶれによる製造不良を抑えることができる（加工性に優れる）。また、JIS R 3209-1998に記載の加速耐久試験、特にII類およびIII類の露点特性に優れる。

上記効果により優れる点で、質量比は、30／70～70／30であるのがより好ましく、40／60～60／40であるのが更に好ましい。

【0043】

上記質量比の臨界は熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）との体積比率と粘度比率と

により判断することができる。

本発明の組成物では、未加硫ゴム（B）を分散相とし、熱可塑性樹脂（A）を連続相とするが、単純に両成分を溶融状態で混練しても、必ずしも目的とする分散構造の熱可塑性樹脂組成物を得ることができない。両成分の体積比の配合比率を制御して、熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）のそれぞれの混練温度における溶融粘度との関係を、下記式で求められる α_1 の値が1未満となるように調整するのが好ましい。

【0044】

$$\alpha_1 = (\phi_R / \phi_P) \times (\eta_P / \eta_R)$$

【0045】

（式中、 ϕ_R は未加硫ゴム（B）の体積分率を表し、 ϕ_P は熱可塑性樹脂（A）の体積分率を表し、 η_R は熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）の混練時の温度およびせん断速度条件における未加硫ゴム（B）の溶融粘度（Poise）を表し、 η_P は熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）の混練時の温度およびせん断速度条件における熱可塑性樹脂（A）の溶融粘度（Poise）を表す。）

【0046】

上記式により得られる α_1 の値が1以上であると、本発明の組成物の分散構造が逆転し、未加硫ゴム（B）が連続相となってしまう場合がある。また、 $0.5 \leq \eta_R / \eta_P \leq 3$ であるのが好ましい。上記範囲であると、未加硫ゴム（B）が熱可塑性樹脂（A）中に、0.1～数十μm程度の大きさの粒子として分散される。

【0047】

本発明において、溶融粘度とは、混練加工時の任意の温度における各成分の溶融粘度をいう。重合体成分の溶融粘度は、温度、せん断速度（sec⁻¹）およびせん断応力に依存して変化するため、一般には、溶融状態にある任意の温度、特に、混練時の温度領域において、細管中に溶融状態の重合体成分を流し、応力とせん断速度を測定して、下記式にしたがって求められる値である。

【0048】

【数1】

$$\eta = \sigma / \dot{\gamma}$$

（式中、 σ ：せん断応力、 $\dot{\gamma}$ ：せん断速度）

【0049】

なお、溶融粘度の測定には、例えば、東洋精機社製キャピラリーレオメーターキャピログラフ1Cを使用することができる。

【0050】

本発明の組成物には吸湿剤（C）を用いる。本発明の組成物に吸湿剤を含有させることにより、本発明の組成物を複層ガラスのシーリング材またはスペーサ、特にスペーサ兼シーリング材として用いることができる。

ここで、スペーサ兼シーリング材とは、組成物を、複層ガラスの対向するガラス板の周縁部間に、複層ガラスの空気層の厚みを確保するために配置されるスペーサとして用い、該スペーサとガラス板の間に別途シーリング材を打設することなく、該スペーサをガラス板に圧着して、組成物を、空気層を外気からしゃ断するシール材としても用いることをいう。即ち、スペーサ兼シーリング材として用いる場合には、本発明の組成物は、スペーサの役割と、シーリング材としての役割とを同時に果たしている。なお、本発明の組成物は、複層ガラスのシーリング材としても、また、スペーサとしてシーリング材と併用してもよい。

【0051】

吸湿剤を含有する本発明の組成物を複層ガラスのスペーサ兼シーリング材として用いること、複層ガラスの生産性を向上できるうえ、複層ガラス構造内の空気層に含まれる湿気を

吸着して空気層内を乾燥し、また、複層ガラス外部から侵入する水分を吸収し、空気層に封入される空気の露点の上昇を防止することができる。なお、複層ガラスにおける露点とは、複層ガラスの内面に、目視で結露が認められる最高温度である。

【0052】

本発明の複層ガラスの吸湿剤（C）としては、一般に複層ガラスの金属製スペーサ等に充填される吸湿剤を特に限定されずに使用することができる。例えば、合成ゼオライト、シリカゲル、アルミナが挙げられる。

吸湿剤（C）の配合量は、熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）との合計100質量部に対し、10～70質量部である。上記範囲であると、得られる本発明の組成物が吸湿性に優れる。より吸湿性に優れる点で、好ましくは10～30質量部である。

【0053】

本発明の組成物は、更に、水蒸気透過バリア樹脂（以下、単に「バリア樹脂」という。）を含有するのが好ましい。本発明の組成物は耐水蒸気透過性に優れるが、更にバリア樹脂を含有すると得られる組成物の耐水蒸気透過性がより優れたものとなる。

ここで、バリア樹脂とは、連続相である熱可塑性樹脂（A）の水蒸気透過率と同等以下の水蒸気透過率を持つ樹脂で、連続相の熱可塑性樹脂（A）と同一種類の樹脂であってもよく、高結晶化等することによりバリアとなりうる樹脂であってもよい。バリア樹脂は、本発明の組成物に混練された状態で、好ましくは形状が層形状をなして混練される樹脂であり、層形状がアスペクト比10～500（長軸長さa、短軸長さbのとき、アスペクト比：a/b）であるのがより好ましい。

本発明の組成物をスペーサ兼シーリング材として使用する複層ガラス（本発明の第二態様）において、上記バリア樹脂は、本発明の組成物の連続相中に存在し、耐水蒸気透過性の観点から、複層ガラスの周縁面に平行な板状の層状物として分散しているのが好ましい。層状に分散することにより水蒸気の透過を妨げ、水蒸気透過率を小さくすることができる。

【0054】

バリア樹脂を構成する樹脂成分は、特に限定されず、例えば、高密度ポリエチレン（HDPE）、超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）等のポリオレフィン、ナイロン6、ナイロン6、6、芳香族ナイロン（MXD6）等のポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル樹脂、エチレンービニルアルコール（EVOH）等のポリビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）樹脂が挙げられる。本発明において、バリア樹脂は、これらの1種のみからなるものでもよいし、2種以上の組み合わせからなるものでもよい。

【0055】

本発明の組成物がバリア樹脂を含む場合、このバリア樹脂の含有量は、本発明の組成物からバリア樹脂を除いた部分からなる熱可塑性樹脂（A）およびバリア樹脂の溶融粘度および体積分率が、下記式（1）および（2）を満足するように適宜決定されるのが好ましい。通常、熱可塑性樹脂（A）とバリア樹脂の質量比は、90/10～50/50の割合、特に90/10～70/30の割合が好ましい。

【0056】

$$\eta_d / \eta_m \geq 2.0 \quad (1)$$

$$\alpha_2 = (\Phi_d / \Phi_m) \times (\eta_m / \eta_d) < 1.0 \quad (2)$$

【0057】

（式中、 η_d はバリア樹脂の溶融粘度（poise）を表し、 η_m は熱可塑性樹脂（A）の溶融粘度（poise）を表し、 Φ_d はバリア樹脂の体積分率を表し、 Φ_m は熱可塑性樹脂（A）の体積分率を表す。）

【0058】

上記式（1）において、 η_d / η_m の値が2.0以上であると、バリアとしての機能がより優れたものになるので、好ましい。 η_d / η_m の値は、より好ましくは3.0以上である。また、上記式（2）において、 α_2 が1.0未満であると、バリア樹脂は熱可塑性である。

樹脂（A）の連続相中に分散相として存在することができる。

【0059】

本発明の組成物は、上記各成分の他に、更に、無機充填材を含有するのが好ましい態様の1つである。

本発明の組成物は、無機充填材を含有すると、熱収縮率が低減されて成形性が向上し、吐出性（流動性）も維持される。

上記無機充填材としては、特に限定されず、例えば、タルク；マイカ；ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、溶融シリカ；けいそう土；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム；カルシウム、マグネシウム、バリウム等のアルカリ土類金属の炭酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、リン酸塩等；ろう石クレー、カオリックレー、焼成クレー；およびこれらの脂肪酸、樹脂酸、脂肪酸エステル等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

これらの中でも、タルクおよび炭酸カルシウムが成形性を向上させる効果に優れる点から好適に用いられ、特にタルクが好適に用いられる。

本発明に用いられるタルクとしては、特に限定されず、表面処理されたものでも、無処理のものでもよい。表面処理としては、例えば、シランカップリング剤、高級脂肪酸、脂肪酸金属塩、有機チタネット等の処理剤を用いた化学的または物理的処理が挙げられる。上記タルクとしては、具体的には、日本タルク（株）製のタルクF、日本ミストロン（株）製のミストロンベーパー等が好適に用いられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明に用いられる炭酸カルシウムとしては、特に限定されず、例えば、重質炭酸カルシウム、沈降性炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム）、コロイダル炭酸カルシウム等が挙げられる。また、脂肪酸、樹脂酸、脂肪酸エステル、高級アルコール付加イソシアネート化合物等により表面処理された表面処理炭酸カルシウムを用いてもよい。上記炭酸カルシウムとしては、具体的には、重質炭酸カルシウムとして、丸尾カルシウム（株）製の重質炭酸カルシウム、白石工業（株）製のホワイトンP-30、竹原化学工業（株）製のサンライトSL-100等が好適に使用される。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0060】

上記無機充填材の含有量は、より成形性に優れる点から、上記熱可塑性樹脂（A）と上記未加硫ゴム（B）との合計100質量部に対して、30～200質量部が好ましく、50～150質量部がより好ましい。

【0061】

本発明の組成物には、流動性、耐熱性、熱収縮率、物理的強度の改善、コスト低減等のため、本発明の目的を損なわない範囲で、カーボンブラック等の上記無機充填材以外の充填剤；水素添加石油樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル、クマロン樹脂等の接着付与剤、老化防止剤、熱安定剤、酸化防止剤、軟化剤、加工助剤等の添加剤を添加することもできる。更に、本発明の組成物には、着色等を目的として、無機顔料、有機顔料を添加することもできる。

【0062】

更に、本発明の組成物には、ガラスとの接着性を向上させるために、接着付与剤を添加することもできる。

接着付与剤は、特に限定されず、例えば、ビニルシラン、メタクリルシラン、アミノシラン、エポキシシラン、メルカプトシラン等のシランカップリング剤、または、マレイン酸基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、エポキシ基等を有するポリマーを用いることができる。このようなポリマーとして、例えば、マレイン酸变成ポリエチレン、マレイン酸变成ポリプロピレン、マレイン酸变成エチレンエチルアクリレート、エポキシ变成スチレンブタジエン共重合体、エポキシ变成エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレン酢酸ビニル共重合体およびそのケン化物が挙げられる。

【0063】

上記熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）との化学的相溶性が異なる場合には、適当な相溶化剤を用いて両者を相溶化させるのが好ましい。相溶化剤を混合することにより、熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）との界面張力が低下し、その結果、分散相を形成している未加硫ゴム（B）の粒子径が微細になることから熱可塑性樹脂（A）および未加硫ゴム（B）の特性がより有効に発現されることになる。

相溶化剤は、特に限定されず、例えば、一般的に樹脂成分およびゴム成分の一方もしくは両方の構造を有する共重合体、または、樹脂成分もしくはゴム成分と反応可能なエポキシ基、カルボキシ基、カルボニル基、ハロゲン原子、アミノ基、オキサゾリン基、ヒドロキシ基等を有する共重合体の構造を有するものが挙げられる。これらは混合される上記熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）の種類によって選定することができる。汎用のものとして、例えば、スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン系ブロック共重合体（S E B S）およびそのマレイン酸変成物、E P D M、E P Mおよびそれらのマレイン酸変成物、E P D M／スチレンまたはE P D M／アクリロニトリルグラフト共重合体およびそのマレイン酸変成物、スチレン／マレイン酸共重合体、反応性フェノキシンを挙げることができる。

【0064】

本発明の組成物に相溶化剤を配合する場合、その配合量には特に限定はなく、上記熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）の合計100質量部に対して、0.5～20質量部であるのが好ましい。

【0065】

本発明の組成物の調製は、熱可塑性樹脂（A）と未加硫ゴム（B）とを、上記質量比で、更に吸収剤（C）を上記含量で、2軸混練機等の混練機に供給して、溶融混練し、連続相（マトリックス相）を形成する熱可塑性樹脂（A）中に未加硫ゴム（B）を分散相（ドメイン）として分散させることによって行う。

熱可塑性樹脂（A）または未加硫ゴム（B）への各種添加剤の添加は、上記の混練操作中に行ってもよいが、混練の前にあらかじめ混合しておくのが好ましい。

【0066】

上記混練に使用する混練機は、特に限定されず、例えば、スクリュー押出機、ニーダ、バンパリーミキサー、2軸混練押出機等を用いることができる。特に、2軸混練押出機を用いるのが好ましい。また、2種以上の混練機を使用し、順次混練してもよい。

【0067】

溶融混練の条件として、温度は熱可塑性樹脂（A）が溶融する温度以上であればよい。バリア樹脂を含有する場合は、熱可塑性樹脂（A）の溶融温度以上であり、かつ、バリア樹脂の熱変形温度未満であればよい。また、混練時のせん断速度は500～7500 s e c⁻¹であるのが好ましい。混練の合計時間は30秒～10分であるのが好ましい。

【0068】

つぎに、調製された熱可塑性樹脂組成物は、混練押出機から、ストランド状に押し出して、水等で冷却後、樹脂用ペレタイザーでペレット状とし、その後、成形を行うものである。また、調製された高温の熱可塑性樹脂組成物を、複層ガラスのシーリング材として直接、複層ガラスのガラス板周縁近傍間とすでに配置されたスペーサとにより囲まれた空隙に打設し、充填してもよい。この場合、成形機から出た高温の熱可塑性樹脂組成物を用いると、ガラス板とスペーサとの間の接着性が高くなるので好ましい。または、調製された熱可塑性樹脂組成物を押出成形、射出成形等によってスペーサの形状に成形してもよい。

。

【0069】

また、本発明の組成物に上記バリア樹脂を含む場合は、上記のように調製された熱可塑性樹脂組成物を成形して得られるペレットと、上記バリア樹脂のペレットを、所定の割合で混合せねばよい。両ペレットの混合は常用のブレンダー等を使用してドライブレンドする方法、各ペレットをそれぞれ独立のフィーダーより混練機に所定の割合となるように供給する方法等のいずれの方法に従って行ってもよい。

【0070】

つぎに、この両ペレットの混合物を、低速（例えば、 30 sec^{-1} 以上、 300 sec^{-1} 未満）のせん断速度で、例えば、単軸押出機中で熱可塑性樹脂組成物とバリア樹脂とを溶融混練させ、押出機の先端から押し出し、または、射出成形し、直接、成形機に溶融混練物を供給してスペーサの製造に供してもよいし、また、押出機の先端からストランド状に押し出し、ペレット化して、成形に供してもよい。

本発明の組成物を複層ガラスのスペーザ等に用いる場合、上記バリア樹脂は複層ガラスの周縁面に平行な板状の層状物として配向しているのが好ましい。このようにバリア樹脂を配向させる方法としては、本発明の組成物を押し出す際のノズルの形状を扁平状にして射出機出口または押出機出口において $30\sim300\text{ sec}^{-1}$ のせん断速度となるようにするのが有効である。

【0071】

本発明の組成物は、耐熱性に優れ、熱収縮が小さく、耐水蒸気透過性にも優れ、複層ガラスの生産性を改善することができる。

【0072】

つぎに、本発明の複層ガラスについて説明する。

本発明の複層ガラスの第一態様は、上記本発明の組成物をスペーザとして用いる複層ガラスである。例えば、スペーザを介して2枚以上のガラス板が対向して配置され、2枚のガラス板と前記スペーザとにより空気層が形成されてなる複層ガラスであって、前記スペーザが上記本発明の組成物である複層ガラスである。

図1は、本発明の複層ガラスの第一態様の構成の一例を示す概略断面図である。

図1において、1はガラス板、2は空気層、3はスペーザ、10は複層ガラスである。

【0073】

第一態様の複層ガラスは、対向して配置される2枚のガラス板1が、それらの間に所定の体積を有する空気層2を形成するように、2枚のガラス板1間の間隔を決めるスペーザ3を2枚のガラス板1間に設けてなる複層ガラス10であり、スペーザ3として上記本発明の組成物を用いるものである。

【0074】

第一態様の複層ガラスは、スペーザとして上記本発明の組成物により得られるスペーザを用いているので、製造工程が容易であるうえ、耐熱性、成形性および露点特性にも優れる。更に、本発明の複層ガラスは、ウォームエッジタイプの複層ガラスでありスペーザとして用いる上記本発明の組成物から外気の熱が伝導しにくく、熱伝導度の高い金属スペーザを用いる複層ガラスに比して断熱性に優れる。

【0075】

第一態様の複層ガラスは、スペーザとして本発明の組成物を用いるものであれば、それ以外の構成、構造等を特に限定されない。

例えば、スペーザ3の形状は図1に示した形状に限定されず図3等に示した形状等いずれの形状でもよく、スペーザ3とガラス板1との間にシール材および／または接着剤層を設けてもよく、ガラス板周縁端部に上記スペーザ等を外気からシールするためのシール材等を併設してもよい。また、ガラス板1は2枚に限らず、2枚以上であってもよく、必要に応じて決めることができる。

本発明の複層ガラスにおいて、空気層2を形成するガラス板1の間隔は、特に限定されないが、通常、約6mmまたは約12mmであるのが好ましい。

【0076】

本発明の組成物より得られるスペーザの硬度は、JIS A硬度で50~100であるのが好ましい。上記範囲であると、空気層の温度が上昇してガラス板とスペーザの接着面に応力がかかる場合でも接着力が強固な場合にガラスが破損したり、接着力が不十分な場合にガラス板とスペーザとがはく離することを回避できる。また、この範囲であれば、ガラス板の自重により複層ガラスが変形することもない。

【0077】

本発明の複層ガラスの第二態様は、上記本発明の組成物をスペーサ兼シーリング材として用いる複層ガラスである。即ち、上記した第一態様の複層ガラスにおいて、上記スペーサ3が同時にシーリング材として空気層を外気からシールして保持している。このように第二態様においては、スペーサ3が、一次シール材（接着剤層）、二次シール材等を用いずとも外部からの水分の浸入を防ぐシーリング材としての役割を果たすとともに、2枚のガラス板を所定の間隔に保持するスペーサ3としての役割をも果たしている。

【0078】

第二態様の複層ガラスは、上記第一態様の複層ガラスが有する特性を備えるうえ、一次シール材、二次シール材等を用いなくてもよいため、製造コストを低減でき製造工程の簡素化がより可能となる。

【0079】

第二態様の複層ガラスは、スペーサ兼シーリング材として上記本発明の組成物を用いるものであれば、それ以外の構成、構造等を特に限定されないのは、第一態様の複層ガラスと同様である。

【0080】

本発明の複層ガラスの第三態様は、上記本発明の組成物をスペーサ兼シーリング材として用い、上記本発明の組成物とガラスとの間の一部または全部に接着剤層を有する複層ガラスである。例えば、スペーサを介して2枚以上のガラス板が対向して配置され、2枚のガラス板、前記スペーサ、および、前記ガラス板と前記スペーザとの間に設けられる接着剤層により空気層が形成されてなる複層ガラスであって、前記スペーサが上記本発明の組成物である複層ガラスである。

図2は、本発明の複層ガラスの第三態様の構成の一例を示す概略断面図である。

図2において、1はガラス板、2は空気層、3はスペーサ、4は接着剤層、12は複層ガラスである。

【0081】

図2に示した複層ガラスは、上記複層ガラスの第一態様の構造を有し、更に、シーリング材を兼ねるスペーサ3とガラス板1との間に接着剤層4を有する。この第三態様の複層ガラスは、上記第一態様の複層ガラスが有する特性を備えるうえ、接着剤層4を有するため、スペーサ3とガラス板1との間の接着性が向上し複層ガラスの外部からの水分の浸入を防止し、空気層2の露点特性により優れる。

【0082】

第三態様の複層ガラスは、スペーサ兼シーリング材として上記本発明の組成物を用い、更に接着剤層を有するものであれば、それ以外の構成、構造等を特に限定されないのは、第一態様の複層ガラスと同様である。

【0083】

本発明の第四態様は、上記第一態様および第三態様の複層ガラスに、更に、二次シールを有する複層ガラスである。

例えば、スペーサを介して2枚以上のガラス板が対向して配置され、2枚のガラス板と前記スペーザとにより中空層が形成されてなる複層ガラスであって、前記スペーザが上記本発明の組成物であり、前記スペーザ外周面と前記2枚のガラス板周縁部の内面とにより形成される空隙をシール材でシールする複層ガラス（第四態様の第一形態）、および、スペーザを介して2枚以上のガラス板が対向して配置され、2枚のガラス板、前記スペーザと、および、前記ガラス板と前記スペーザとの間の一部または全部に設けられる接着剤層により中空層が形成されてなる複層ガラスであって、前記スペーザが上記本発明の組成物であり、前記スペーザ外周面と前記接着剤層と前記2枚のガラス板周縁部の内面とにより形成される空隙をシール材でシールする複層ガラス（第四態様の第二形態）である。

【0084】

図3は、本発明の複層ガラスの第四態様の第一形態の構成の一例を示す概略断面図である。図4は、本発明の複層ガラスの第四態様の第二形態の構成の一例を示す概略断面図である。

図3および図4において、1はガラス板、2は空気層、3はスペーサ、4は接着剤層、5は二次シール材、14および16は複層ガラスである。

【0085】

二次シール材を設けた第四態様の第一形態の積層ガラスは、二次シール材5を設けられるように、スペーザ3をガラス板1の周縁部近傍に設けて、スペーザ3の外周面と2枚の複層ガラス板1周縁部の内面とにより形成される空隙をシール材でシール（充填）してなる複層ガラスである。第四態様の第二形態の積層ガラスは、上記第四態様の第一形態の積層ガラスにおいて、ガラス板1とスペーザ3との間に接着剤層4を設けてなる複層ガラスである。

これらの第四態様の積層ガラスは、上記第一態様および第三態様の複層ガラスが有する特性を備えるうえ、更に、露点特性、特に、高温多湿条件での露点特性に優れ、露点性能の信頼性に極めて優れる。

【0086】

本発明の複層ガラスは、上記各態様に応じて上記した各特性を有するため、複層ガラスが用いられる用途等に応じて上記いずれかの態様の複層ガラスを任意に選択することができる。

【0087】

本発明の複層ガラスの各態様に用いるガラス板1としては、建材、車両等に用いられるガラス板を特に制限されず使用することができる。例えば、通常窓等に使用されるガラス、強化ガラス、金属網入りガラス、熱線吸収ガラス、熱線反射ガラス、有機ガラスが挙げられる。また、ガラスの厚さは、適宜決められる。

【0088】

本発明の複層ガラスの第三態様および第四態様で設ける接着剤層4に用いる樹脂は、特に限定されず、例えば、ブチルゴム、ポリイソブチレン（P I B）ベースとする粘接着剤や、ホットメルト接着剤が挙げられる。中でも、ガラスとの密着性が高くシール性に優れ露点性能に優れる点でP I Bシール材であるのが好ましい。

【0089】

本発明の複層ガラスの第四態様で設ける二次シールは、以下の主材料を含有する組成物として用いるのが好ましい。主材料としては、ブチルゴム系ホットメルト、低透湿率材料、速硬化である点で、ブチルゴム系、ポリサルファイド系、シリコーン系、ウレタン系が好適に用いられる。

【0090】

本発明の複層ガラスは、基本的には、機械に固定された2枚の平行なガラス板1の間に、押出機に連結したノズル等で本発明の組成物を押し出しながら接着を行うことにより作製することができる。この際、ガラス板1のスペーザ3が接着される部分に、必要に応じてプライマーを塗布し、更に必要に応じて接着剤を塗布することもできる。場合によって一方のガラス板面に本発明の組成物を押し出しておき、冷却しないうちにもう一方のガラス板を圧着して作製することもできる。

【0091】

プライマーおよび接着剤の塗布方法は、アプリケータ等により手作業で塗布してもよく、自動でプライマーや接着剤を押し出すロボットによって塗布してもよい。特に、本発明の組成物と接着剤とを押出機により共押し出しし、外層が接着剤、外層の内側が本発明の組成物という構造をとるよう押し出し、スペーザの所定の形状に成形してもよいし、押し出された本発明の組成物と接着剤とを直接ガラス板周縁部間に吐出してもよい。

【0092】

スペーザを形成する本発明の組成物は、スペーザとして成形してガラス板に配設される場合においても、押出機から直接ガラス板間に吐出される場合においても、混練後の高温の状態であるものを用いるのが好ましい。スペーザとガラス板との間により強固な接着性が得られるからである。

【0093】

二次シールを設けた第四態様の複層ガラスも基本的には、上記と同様にして製造することができる。即ち、上記と同様にして、スペーサ、必要によりプライマーおよび／または接着剤を塗布してスペーサを形成したのち、二次シール材をアプリケータまたは押出機等により空隙に塗布（充填）して作製することができる。

【0094】

このような構成を探る本発明の複層ガラスは、上記した各態様の特性を有するうえ、以下の利点をも有する。

即ち、本発明の複層ガラスは、従来の金属製スペーサとシーリング材とを用いて製造される複層ガラスと比べて、製造工程が大幅に削減されるため製造が非常に簡便であり、断熱性にも優れる。

また、本発明の複層ガラスは、本発明の熱可塑性樹脂組成物をスペーサ等として使用するので、従来の2液型のシーリング材のように硬化までに長時間を要するがなく生産性が高い。

【実施例】

【0095】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限られるものではない。

【0096】

<実施例1～5および7～10ならびに比較例1、2および5～7>

第1表に示す未加硫ゴム、吸湿剤、液状ゴムおよび充填剤をバンパリーミキサーまたは加圧ニーダーで混合し、ゴム用ペレタイザーで約100℃にてペレット化し、その後、第1表に示す配合比（質量部）で、熱可塑性樹脂をドライブレンドし、2軸混練機に投入し、溶融混練した。このときの2軸混練機は、温度150℃で、せん断速度1000sec⁻¹に設定した。

2軸混練機よりストランド状に押し出された熱可塑性樹脂組成物を水冷して冷却した後、樹脂用ペレタイザーでペレット化した。

【0097】

一辺が300mmの角ガラス板1枚の周縁部に上記材料をノズルで押出成形しながら配設した。ついで、別の一辺が300mmの角ガラス板1枚を圧着し、接着させた。更に、上記2枚のガラス板周縁部の内面と上記で形成されたスペーサの外周面からなる空隙部に、ホットメルトアプリケータにて充填させたブチルゴムからなる組成物を二次シールとして充填し、二次シールを備える複層ガラスを作製した。

【0098】

また、上記熱可塑性樹脂組成物のペレットをプレス成形にて1mmのシート状に成形し、水蒸気透過率の測定に供するサンプル（試料シート）とした。

【0099】

<実施例6>

二次シールを設けなかった以外は、実施例1と同様の方法により、二次シールを有しない複層ガラスを作製した。

【0100】

<比較例3>

第1表に示す未加硫ゴムをゴム用ペレタイザーで約100℃にてペレット化し、その後、第1表に示す各配合比（質量部）で、未加硫ゴムと熱可塑性樹脂、老化防止剤、充填剤、粘着付与剤をドライブレンドし、2軸混練機に投入し、溶融混練した後、中間の投入口から加硫剤を添加し、動的加硫を行った。このときの2軸混練機は、温度150℃で、せん断速度1000sec⁻¹に設定した。

更に、2軸混練機の最終投入口より吸湿剤、接着付与剤を投入した。2軸混練機よりストランド状に押し出された熱可塑性樹脂組成物を水冷して冷却した後、樹脂用ペレタイザーでペレット化した。

【0101】

一辺が300mmの角ガラス板1枚の周縁部に上記材料をノズルで押出成形しながら配設した。ついで、別の一辺が300mmの角ガラス板1枚を圧着し、接着させ、二次シールを有しない複層ガラスを作製した。

また、上記熱可塑性樹脂組成物のペレットをプレス成形にて1mmのシート状に成形し、水蒸気透過率の測定に供するサンプル（試料シート）とした。

【0102】

<比較例4>

一辺が300mmの角ガラス板1枚の周縁部に比較例3の複層ガラスに用いた熱可塑性樹脂組成物をノズルで押出成形しながら配設した。ついで、別の一辺が300mmの角ガラス板1枚を圧着し、接着させた。更に、上記2枚のガラス板周縁部の内面と上記で形成されたスペーサの外周面からなる空隙部に、ホットメルトアリケータにて充填させたブチルゴムからなる組成物を二次シールとして充填し、二次シールを備える複層ガラスを作製した。

【0103】

<比較例8>

二次シールを設けなかった以外は、比較例5と同様の方法により、二次シールを有しない複層ガラスを作製した。

【0104】

【表1】

第 1 表 (その1)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
熱可塑性樹脂	HDPE LDPE LLDPE	60 60 60								
未加硫ゴム	Br-I PMS EPDM	40 40								
吸湿剤		33.3 33.3	33.3 13.3							
液状ゴム	PIB	13.3 13.3								
充填剤	カーボンブラック タルク 炭酸カルシウム	1.3 1.3	1.3 1.3	1.3 33.3	1.3 33.3	1.3 5.0	1.3 5.0	1.3 10.0	1.3 20.0	1.3 20.0
二次シール		あり あり	あり あり	あり あり	なし なし	あり あり	あり あり	あり あり	あり あり	あり あり

【0105】
【表2】

第 1 表 (その2)

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
熱可塑性樹脂	HDPE LDPE LLDPE	100 5 30	5 30	30	60	60	60	60
未加硫ゴム	Br-I PMS ブチルゴム		95 33.3	70 33.3	70 25	40 33.3	40 33.3	40 33.3
吸湿剤								
液状ゴム	PIB	13.3 13.3			13.3 13.3	13.3 13.3	13.3 13.3	13.3 13.3
充填剤	カーボンブラック タルク		1.3 1.3	50	50	1.3 1.3	1.3 1.3	1.3 1.3
加硫剤	ZnO ステアリン酸亜鉛 ステアリン酸				3.5 1.4 0.7	3.5 1.4 0.7		
老化防止剤					1.4 1.4			
粘着付与剤(ロジンエスチル)					50 50			
接着付与剤(シランカップリング剤)					2 2			
二次シール		あり	あり	なし	あり	あり	あり	なし

【0106】

第1表中の各成分は、以下のものを用いた。

HDPE : J REX KM890K、三井化学(株) 製

LDPE : J REX KM908A、日本ポリオレフィン(株) 製

LLDPE : スミカセンGA802、三井住友ポリオレフィン(株) 製

Br-I PMS : Exxon prop 3433、エクソン(株) 製

E P D M : E P T 3 0 4 5 、三井化学（株）製、または、E s p r e n e 5 1 4 、住友
化学工業（株）製

ブチルゴム : E x x o n B u t y l 3 6 5 、E x x o n (株) 製

吸湿剤 : ゼオラム3-A、東ソー（株）製

P I B : オパノールB 1 5 、B A S F (株) 製

カーボンブラック : アサヒ#60、アサヒカーボン（株）製

タルク : ミストロンベーパー、日本ミストロン（株）製

炭酸カルシウム : 重質炭酸カルシウム、丸尾カルシウム（株）製

Z n O : 亜鉛華3号、正同化学（株）製

ステアリン酸亜鉛 : ステアリン酸亜鉛、正同化学（株）製

ステアリン酸 : ビーズステアリン酸、日本油脂（株）製

老化防止剤 : ノクセラーN S 、大内新興化学（株）製

粘着付与剤（ロジンエステル） : ペンセルA D 、荒川化学（株）製

接着付与剤（シランカップリング剤） : A - 1 7 4 、日本ユニカ（株）製

【0107】

<熱可塑性樹脂の透湿率の算出>

上記各実施例および比較例で用いた熱可塑性樹脂の透湿率を以下の方法により算出した

- 第1表に記載の熱可塑性樹脂をそれぞれプレス成形にて1mmのシート状に成形し、透湿度の測定に供するサンプル（試料シート）を得た。

図6は、透湿度の測定に用いたカップの断面図である。

図6において、20はカップ、22は水、24は試料シート、26は焼結金属板、28は固定部材、30はボルト、32はナットである。

【0108】

図6に示されるようなステンレス製のカップ20に、カップ容量の半分の水22を入れた。カップ20の上部開口を、上記で得られた試料シートを切断して得られた試料シートた。24（1mm厚）で覆い、その上部に焼結金属板26をのせ、固定部材28を介して、ボルト30とナット32で締めた。このカップを25℃の雰囲気下に放置し、1箇月後に全体の質量を測定し、その減少量を下記式により24時間あたりに換算して算出した。

【0109】

$$\text{透湿度} [\text{g} / 24 \text{ hr} \cdot \text{m}^2] = M / (T \cdot A)$$

【0110】

式中、Aは透過面積 [m²] を表し、Tは試験時間 [day] を表し、Mは減少質量 [g] を表す。

【0111】

このようにして求められた透湿度から、下記式に従って透湿率を求めた。

【0112】

$$\text{透湿率} [\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{Pa})] = 1.744 \times 10^{-14} \times \text{透湿度} [\text{g} / (24 \text{ hr} \cdot \text{m}^2)] \times \text{厚さ} [\text{mm}]$$

【0113】

なお、透湿率の測定は各試料シートについて5検体を用いて行い、その平均値を透湿率とした。

その結果を第2表に示す。

【0114】

<熱可塑性樹脂組成物の透湿率の算出>

上記各実施例および比較例で用いた熱可塑性樹脂組成物についても同様にして透湿率を算出した。

その結果を第2表に示す。

【0115】

上記で得られた各複層ガラスについて、露点特性、成形性、加工性、滞留安定性および

生産性を評価した。その結果を第2表に示す。

【0116】

<露点特性>

JIS R 3209-1998に規定されている「封止の加速耐久性による区分」のI～III類、更に初期および高温多湿条件での露点特性を評価した。

具体的には、以下に示す各条件（試験過程）を終了後、露点を測定した。

I類：耐湿耐光試験を7日間実施、引き続き冷熱繰り返し試験を12サイクル実施

II類：上記I類の試験過程に続き、耐湿耐光試験を7日間実施、引き続き冷熱繰り返し試験を12サイクル実施

III類：上記II類の試験過程に続き、耐湿耐光試験を28日間実施、引き続き冷熱繰り返し試験を48サイクル実施

初期（初期発現性）：複層ガラス作製後、24時間経過時

高温多湿条件：55°C、95RH%の環境下に28日間放置

【0117】

評価は、露点が-50°C以下であった場合を「○」とし、-50°Cより高く-35°C以下であった場合を「○」とし、-35°Cより高く0°C未満であった場合を「△」とし、0°C以上であった場合を「×」とした。

【0118】

<成形性（熱収縮率）>

複層ガラスの成形性は、熱可塑性樹脂組成物の熱収縮率により評価した。

組成物の熱収縮率が大きいと、ガラス板に塗布した組成物が収縮し、2枚のガラス板間隔が狭くなり所望の空気層の体積を得ることができないという問題がある。

熱収縮率は以下の方法により寸法変化率を測定して評価した。

即ち、150°Cにて塗布形成した組成物を60°Cから常温（20°C）まで温度を低下させたときの、初期寸法300mm長に対する寸法変化率で示した。

評価は、寸法変化率が、0.8%以下であった場合を「○○」とし、1.0%以下であった場合を「○」とし、1.0%より大きく5.0%以下であった場合を「○」とし、5.0%より大きく10%未満であった場合を「△」とし、10%以上であった場合を「×」とした。

【0119】

<加工性（施工時のつぶれ）>

加工性は、組成物を施工する時の組成物のつぶれ具合（施工時のつぶれ）により評価した。評価方法を以下に示す。

組成物を施工した後、ガラスを室温条件で1.5t荷重プレスにて圧着させたときのその厚み寸法を変化率で示した。

評価は、寸法変化率が、5%以下であった場合を「○」とし、5%より大きく10%以下であった場合を「○」とし、10%より大きく15%以下であった場合を「△」とし、15%より大きかった場合を「×」とした。

【0120】

<滞留安定性>

滞留安定性は、上記各熱可塑性樹脂組成物をガラス板に塗布するときの加熱溶融状態における組成物の状態により判断した。加硫剤を含有する比較例3および4の組成物では、上記加熱溶融状態において、加硫反応が進行し粘度の上昇が見られる場合があるため、加熱溶融状態の粘度変化により判断した。

評価は、粘度の上昇が認められた場合を「×」とし、まったく認められなかった場合を「○」とした。

【0121】

<生産性>

複層ガラスの生産性は、従来の複層ガラスの生産性を比較した結果と上記滞留安定性の評価結果とを総合的に判断した。

評価は、従来の複層ガラスの生産性を「×」とした場合の相対評価（生産性が高い方から順に、◎、○、△の3段階）で行った。

【0122】

【表3】

第2表(その1)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
熱可塑性樹脂の透湿率 cm ³ ・cm/(cm ² ・sec・Pa)	4.0 ×10 ⁻¹⁶	5.0 ×10 ⁻¹⁵	3.0 ×10 ⁻¹⁴	5.0 ×10 ⁻¹⁵	5.0 ×10 ⁻¹⁵	4.0 ×10 ⁻¹⁶	5.0 ×10 ⁻¹⁵	5.0 ×10 ⁻¹⁵	5.0 ×10 ⁻¹⁵	5.0 ×10 ⁻¹⁵
熱可塑性樹脂組成物の透湿率 cm ³ ・cm/(cm ² ・sec・Pa)	6.0 ×10 ⁻¹⁶	7.0 ×10 ⁻¹⁵	5.0 ×10 ⁻¹⁴	7.0 ×10 ⁻¹⁵	8.0 ×10 ⁻¹⁵	6.0 ×10 ⁻¹⁶	8.0 ×10 ⁻¹⁵	8.0 ×10 ⁻¹⁵	7.0 ×10 ⁻¹⁵	8.0 ×10 ⁻¹⁵
露点特性	初期 I類 II類 III類 高温多湿条件	△ ◎ ◎ ◎ ◎	○ ◎ ◎ ◎ ◎	○ ◎ ◎ ◎ ◎	○ ◎ ◎ ◎ ◎	○ △ ◎ ◎ ◎	○ △ ◎ ◎ ◎	○ ○ ◎ ◎ ◎	○ ○ ◎ ◎ ◎	○ ○ ◎ ◎ ◎
成形性	△	○	○	○	○	○	△	○	○○	○○
加工性	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○
滞留安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
生産性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
二次シール	あり	あり	あり	あり	なし	あり	あり	あり	あり	あり

【0123】

【表4】

第 2 表 (その2)

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7	比較例 8
熱可塑性樹脂の透湿率 cm ³ ・cm/(cm ² ・sec・Pa)		4.0 ×10 ⁻¹⁶	4.0 ×10 ⁻¹⁶	4.0 ×10 ⁻¹⁶	4.0 ×10 ⁻¹⁶	4.0 ×10 ⁻¹⁶	5.0 ×10 ⁻¹⁵	3.0 ×10 ⁻¹⁴	4.0 ×10 ⁻¹⁶
熱可塑性樹脂組成物の透湿率 cm ³ ・cm/(cm ² ・sec・Pa)		5.0 ×10 ⁻¹⁶	9.0 ×10 ⁻¹⁶	8.0 ×10 ⁻¹⁶	6.0 ×10 ⁻¹⁶	7.0 ×10 ⁻¹⁵	5.0 ×10 ⁻¹⁴	6.0 ×10 ⁻¹⁶	
露点特性	初期 I類 II類 III類 高温多湿条件	△ ◎ ○ △ ×	△ ◎ ○ △ ×	△ ◎ ○ ○ △ ×	△ ◎ ○ ○ ○ △	△ ◎ ○ ○ ○ ×	○ ◎ △ △ ×	○ ◎ △ △ ×	△ △ × × ×
成形性		×	○	△	△	△	○	○	△
加工性		◎	×	◎	△	△	△	△	△
滞留安定性		○	○	×	×	○	○	○	○
生産性		◎	○	○	△	○	○	○	○
二次シール	あり	あり	なし	あり	あり	あり	あり	なし	

【0124】

第2表に示すように、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いた実施例1～10の各複層ガラスは、熱収縮率、成形性および露点特性に優れ、生産性を改善できた。

また、熱可塑性樹脂としてLDPEまたはLLDPEを選択した本発明の組成物を用いた実施例2～5の各複層ガラスは、露点特性の初期発現性および成形性により優れた。

また、タルクを特定量添加した本発明の組成物を用いた実施例5および7～9の各複層ガラスは、成形性により優れた。炭酸カルシウムを特定量添加した本発明の組成物を用いた実施例10の複層ガラスも成形性に優れていた。また、実施例5および7～10の各複層ガラスに用いた本発明の組成物は、吐出性（流動性）を維持していた。

【0125】

未加硫ゴムを含有しない熱可塑性樹脂組成物を用いた複層ガラス（比較例1）は、露点特性を満足できず成形性にも劣った。また、熱可塑性樹脂と未加硫ゴムとの質量比が本発明の範囲内にない熱可塑性樹脂組成物を用いた複層ガラス（比較例2）は、露点特性（I類およびII類）ならびに加工性に劣った。

更に、加硫ゴムを分散させた熱可塑性樹脂組成物を用いた複層ガラス（比較例3および4）では、滞留安定性に難があり成形性にも劣った。

【0126】

また、未加硫ゴムとしてブチルゴムを選択した熱可塑性樹脂組成物を用いた複層ガラス（比較例5～8）は耐熱性が十分でなかった。

【図面の簡単な説明】

【0127】

【図1】本発明の複層ガラスの第一態様の構成の一例を示す概略断面図である。

【図2】本発明の複層ガラスの第三態様の構成の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の複層ガラスの第四態様の第一形態の構成の一例を示す概略断面図である。

【図4】本発明の複層ガラスの第四態様の第二形態の構成の一例を示す概略断面図である。

【図5】従来の複層ガラスの構成の一例を示す概略断面図である。

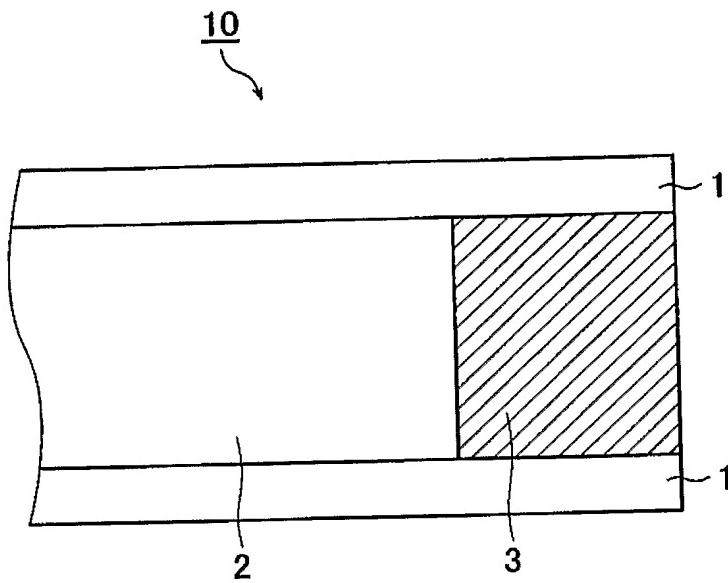
【図6】実施例において透湿度の測定に用いたカップの概略断面図である。

【符号の説明】

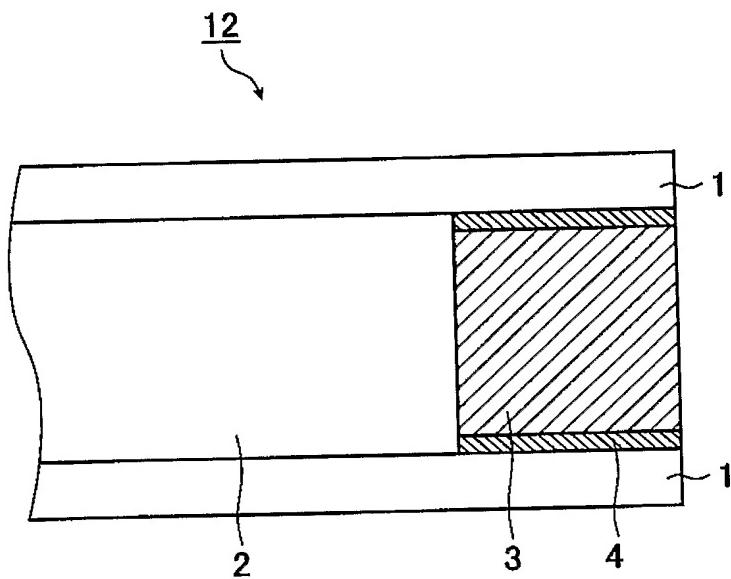
【0128】

- 1 ガラス板、
- 2 空気層（中空層）
- 3 スペーサ
- 4 接着剤層
- 5 二次シール材
- 6 吸湿剤
- 7 金属スペーサ
- 10、12、14、16、50 複層ガラス
- 20 カップ
- 22 水
- 24 試料シート
- 26 焼結金属板
- 28 固定部材
- 30 ボルト
- 32 ナット

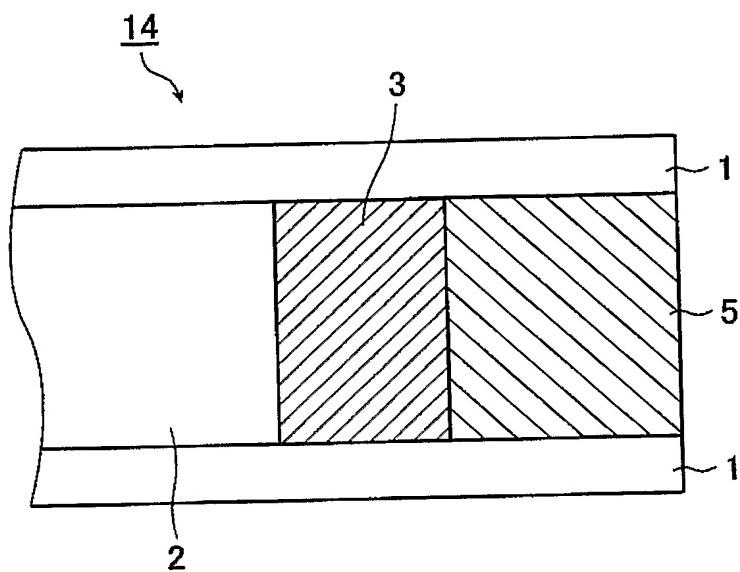
【書類名】 図面
【図 1】



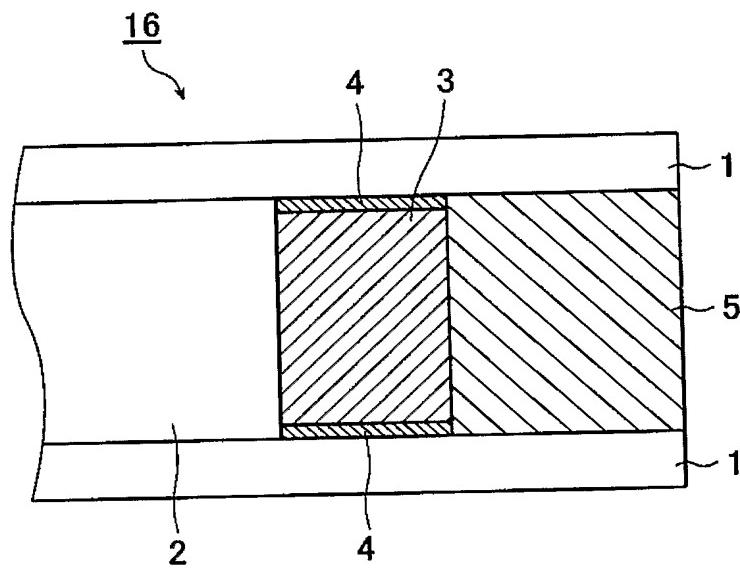
【図 2】



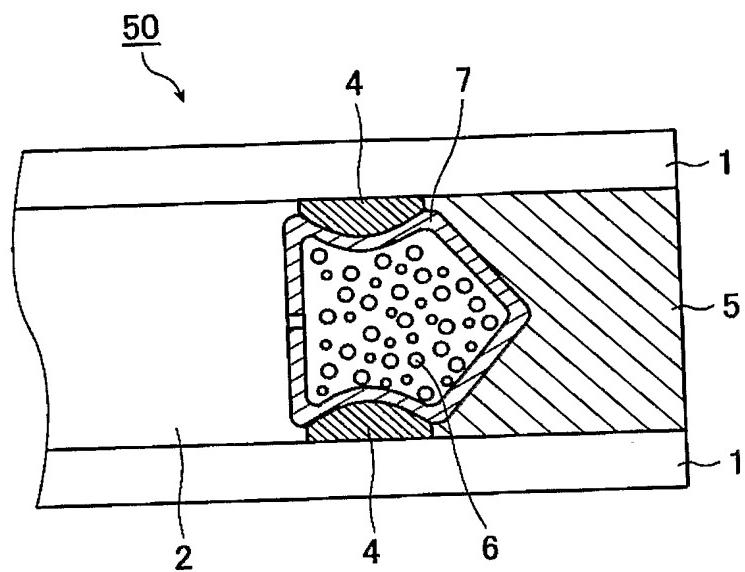
【図3】



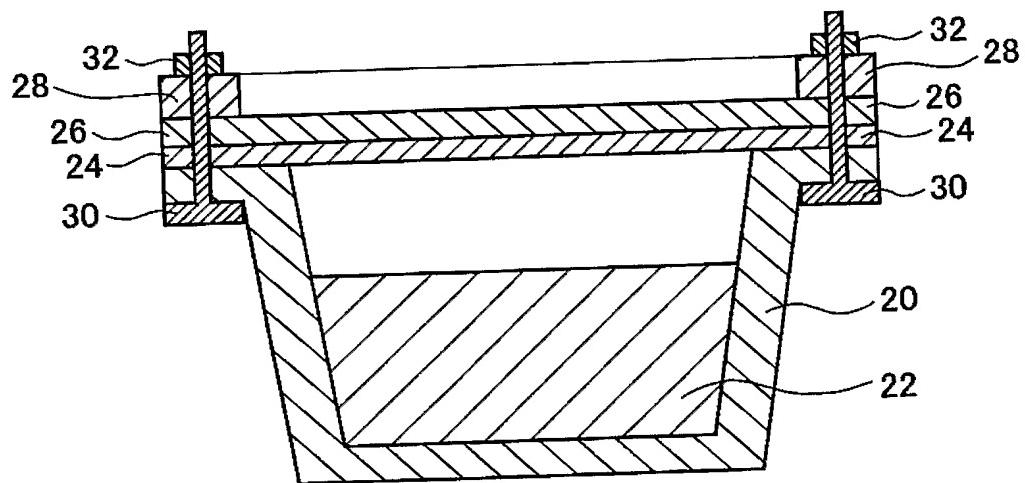
【図4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】耐熱性に優れ、熱収縮が小さく耐水蒸気透過性にも優れ、複層ガラスの生産性を改善できる組成物、および、前記組成物を用いる複層ガラスの提供。

【解決手段】特定の透湿率を持つ熱可塑性樹脂（A）と、パラメチルスチレンとポリイソブチレンの共重合体のハロゲン化物およびエチレンプロピレンゴムからなる群から選択される少なくとも1種の未加硫ゴム（B）と、吸湿剤（C）とを含有し、前記熱可塑性樹脂（A）と前記未加硫ゴム（B）との質量比が85／15～15／85であり、かつ、前記吸湿剤（C）の含量が前記（A）と（B）との合計100質量部に対して10～70質量部である熱可塑性樹脂組成物、および、前記組成物を少なくともスペーサに用いる複層ガラス。

【選択図】なし

特願 2004-195438

出願人履歴情報

識別番号 [000006714]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区新橋5丁目36番11号

氏名 横浜ゴム株式会社